

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-302374

(43)Date of publication of application : 02.11.1999

(51)Int.CI.

C08G 69/44

(21)Application number : 10-116327

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 27.04.1998

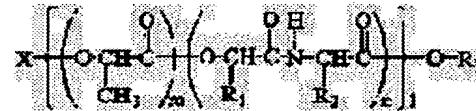
(72)Inventor : OMORI MIZUYO

(54) POLYLACTIC ACID BLOCK COPOLYMER HAVING AMIDE BOND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject block copolymer having specific amide bonds, a high melting point and further good microbial degradability.

SOLUTION: This block copolymer is represented by formula I [R1 is H or a 1-10C aliphatic alkyl; R2 is a monovalent residue bound with carbon of an amino acid side chain; R3 is a 2-20C aliphatic alkyl; X is H or a 2-50C 1-acyl; (1) is a positive integer; (m) and (n) are each a positive integer satisfying formula II] and has amide bonds. The block copolymer is obtained by synthesizing a cyclic depsipeptide comprising a bifunctional aliphatic oxycarboxylic acid providing the R1 (preferably glycolic acid or L-lactic acid) and an amino acid providing the R2 (preferably alanine, glycine, leucine or valine), carrying out a ring opening polymerization of the depsipeptide in the coexistence of alcohols providing the R3 residue, synthesizing an oligomer represented by formula III and having hydroxyl group at the terminal, further adding a lactide and conducting the ring opening polymerization.



$$0.5 \leq \frac{m}{m+n} \leq 0.99$$



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-302374

(43)公開日 平成11年(1999)11月2日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 G 69/44

識別記号

F I
C 0 8 G 69/44

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-116327

(22)出願日 平成10年(1998)4月27日

(71)出願人 000005049
シャープ株式会社
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(72)発明者 大森 瑞代
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内
(74)代理人 弁理士 小池 隆彌

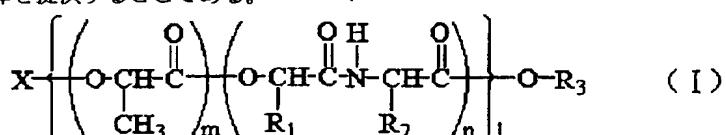
(54)【発明の名称】アミド結合を有するポリ乳酸ブロック共重合体

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、高い融点を有し、良好な微生物分解性を兼ね備えた、アミド結合を有する新規なポリ乳酸ブロック共重合体を提供することである。 *

* 【解決手段】 下記一般式 (I) で表されるアミド結合を有するポリ乳酸ブロック共重合体。

【化1】



(式中、R₁は水素原子または炭素数1以上10以下の脂肪族アルキル基を、R₂はアミノ酸側鎖の炭素で結合されている1価の残基を、R₃は炭素数2以上20以下の脂肪族アルキル基を表す。Xは水素原子または炭素数2以上50以下の脂肪族または芳香族の1-アシル基を

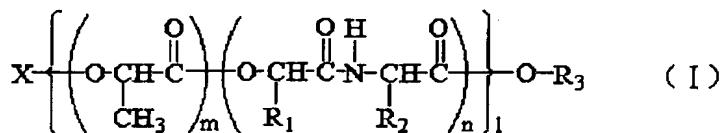
表す。1は正の整数を示し、mおよびnは下記式 (I)
I) を満足する正の整数である。)

【化2】

$$0.5 \leq \frac{m}{m+n} \leq 0.99 \quad (II)$$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表されるアミド結合*



(式中、R₁は水素原子または炭素数1以上10以下の脂肪族アルキル基を、R₂はアミノ酸側鎖の炭素で結合されている1価の残基を、R₃は炭素数2以上20以下の脂肪族アルキル基を表す。Xは水素原子または炭素数2以上50以下の脂肪族または芳香族の1-アシル基を表す。1は正の整数を示し、mおよびnは下記式(I-1)を満足する正の整数である。)

【化1】

$$0.5 \leq \frac{m}{m+n} \leq 0.99 \quad (\text{II})$$

【請求項2】 前記一般式(I)において、R₁を与える化合物がグリコール酸またはL-乳酸であることを特徴とする請求項1記載のアミド結合を有するポリ乳酸ブロック共重合体。

【請求項3】 前記一般式(I)において、R₂を与える化合物がアラニン、グリシン、ロイシン、バリンのいずれかであることを特徴とする請求項1または2に記載のアミド結合を有するポリ乳酸ブロック共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分子中にアミド結合を有する融点が高い生分解性ポリ乳酸ブロック共重合体に関する。さらに詳しくは、A B型、A B A型のブロック共重合体に関する。

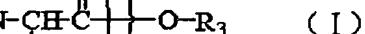
【0002】

【従来の技術】従来より成形材料として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチル、ポリアミド等が用いられており、消費量は年々増加している。それに伴い、プラスチック廃棄物が引き起こす環境破壊問題も深刻化している。そのため、土壤中や水中に存在する酵素や微生物で分解される生分解性を有するプラスチックの開発研究が盛んに行なわれており、その中でも、脂肪族ポリエステルが注目されている。生分解性ポリエステルとしては、ポリ[(R)3-ヒドロキシブチレート]、ポリカプロラクトン、あるいはエチレングリコール、1,4-ブタジオールなどのグリコールとコハク酸、アジピン酸などのカルボン酸よりなるポリエステルが知られている。ポリ[(R)3-ヒドロキシブチレート]系ポリエステルは主に微生物合成により生産されるために高価である。また、他のポリエステルはその融点が低く、用途拡大が難しいという問題がある。

【0003】一方、ポリ乳酸は融点を180°C付近に有しており、原料となる乳酸は、コーンスターチやコーン

* を有するポリ乳酸ブロック共重合体。

【化1】



シロップのような安価な原料の発酵から得られ、化学合成で生産するためにコスト的に有利であることから、最も実用性が高い生分解性ポリマーとして期待されている。他の力学的性質や透明性なども良好で注目されているが、微生物による分解速度が遅いという欠点がある。一般に、高融点であるポリマーは主鎖が堅く、ゆえに微生物分解速度が遅い傾向があり、ポリ乳酸においても、この微生物分解速度を向上させる必要がある。

【0004】上述のごとくポリ乳酸の抱える問題を解決するために、特開平9-227671号公報に開示されているように第2成分、例えば脂肪族ジカルボン酸や脂肪族ジオールの共重合化が試みられている。また、特開平7-316271号公報に開示されているように、第2成分として、ラクトン類とのブロック共重合化の試みもなされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ポリ乳酸の欠点を補う方法である特開平9-227671号公報に記載の生分解性ポリマーにおいても、ここで得られる共重合体はランダム共重合体であるため、ポリ乳酸の特徴でもある高融点が著しく低下してしまう。

【0006】また、特開平7-316271号公報に記載の方法で得られるブロック共重合体にはエステル結合しか含まれておらず、微生物分解速度の改善の点において、本目的から見て十分とは言い難い。

【0007】従って、本発明の目的は、高い融点を有し、良好な微生物分解性を兼ね備えた、アミド結合を有する新規なポリ乳酸ブロック共重合体を提供することである。

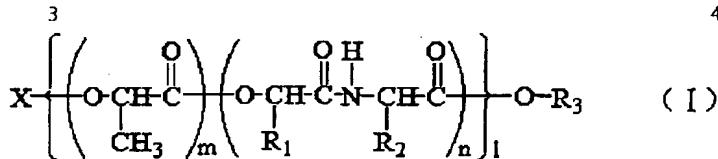
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは良好な微生物分解性を有するのに加え、融点および分解速度の制御が可能なアミド結合を有するポリ乳酸共重合体を提供すべく、様々な検討を行なった結果、ポリ乳酸に2官能脂肪族オキシカルボン酸またはその機能的誘導体とα-アミノ酸からなるデブチペプチドをブロック共重合させることにより、また、A B型、A B A型のブロック共重合体を合成することにより達成される。

【0009】すなわち本発明は、下記一般式(I)で表されることを特徴とするアミド結合を有するポリ乳酸ブロック共重合体に関するものである。

【0010】

【化1】



【0011】ただし、式中 R_1 は水素原子または炭素数1以上10以下の脂肪族アルキル基を、 R_2 はアミノ酸側鎖の炭素で結合されている1価の残基を、 R_3 は炭素数2以上20以下の脂肪族アルキル基を表す。 X は水素原子または炭素数2以上50以下の脂肪族または芳香族の1-アシル基を表す。 1 は正の整数を示し、 m および n は下記一般式 (II) を満足する正の整数である。

【0012】

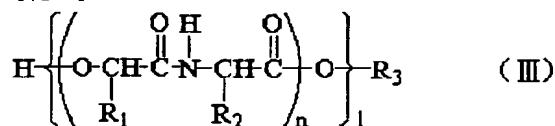
【化2】

$$0.5 \leq \frac{m}{m+n} \leq 0.99 \quad (\text{II})$$

【0013】本ブロック共重合体は、まず、 R_1 を与える2官能脂肪族オキシカルボン酸と R_2 を与えるアミノ酸からなる環状デブシペプチドを合成する。また、 R_3 残基を与えるアルコール類を共存させて、このデブシペプチドを開環重合させ、末端が水酸基の下記一般式 (III) で表わされるオリゴマーを合成し、さらにラクチドを加えて開環重合することによって製造される。

【0014】

【化3】



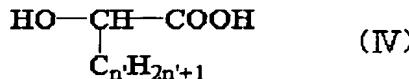
【0015】溶融時の熱安定性を賦与するために水酸基を封鎖することを目的として、ラクチドを重合する際に一般式 (I) 中の X を与える脂肪族カルボン酸を共存させて重合し、本ブロック共重合体を製造しても良いし、脂肪族カルボン酸無水物を用いて水酸基未封鎖ポリマーを後処理によって封鎖しても良い。また、両方法を併用しても良い。

【0016】 R_1 は水素原子または炭素数1以上10以下の脂肪族アルキル基を表わすが、これを与える2官能脂肪族オキシカルボン酸または機能的誘導体としては、分子中に1個の水酸基と1個のカルボキシル基を有するものであれば特に限定されるものではない。

【0017】ここでいう「機能的誘導体」は、重合反応中に開環して2官能の脂肪族オキシカルボン酸として作用するもののことである。本発明においては、下記式 (IV) の脂肪族オキシカルボン酸が好適である。

【0018】

【化4】



【0019】ただし、 n' は0または正の整数であり、融点を120°C以上にするには、好ましくは0または1以上10以下のアルキル基、さらに好ましくは0または1以上5以下のアルキル基である。

【0020】2官能脂肪族オキシカルボン酸の具体例としては、乳酸、グリコール酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシ-3,3'-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、2-ヒドロキシカプロン酸、2-ヒドロキシソカプロン酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-メチル乳酸、あるいはカプロラクトン等のラクトン類を開環させたもの、さらには、重合反応中で開環して2官能の脂肪族オキシカルボン酸として作用するカプロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類、あるいはこれらの混合物などが挙げられる。これら2官能脂肪族オキシカルボン酸に光学異性体が存在する場合には、D体、L体、またはラセミ体のいずれでもよく、形状としては固体、液体、あるいは水溶液であってもよい。

【0021】 R_2 はアミノ酸側鎖の1価の残基を表すが、これを与えるアミノ酸は、分子中に少なくとも1個のアミノ基と1個のカルボキシル基を有するものであれば特に限定されるものではなく、ヒドロキシル基を有するものであっても良い。成分としてのアミノ酸は、生分解性という見地から脂肪族のものが好ましい。また得られるポリマーの性質から、2官能のタイプが好ましい。市販品が容易に、かつ低コストで入手可能といった点からは、2官能タイプでは、アラニン、グリシン、ロイシン、バリン、イソロイシン等が挙げられる。

【0022】また、デブシペプチドを構成する2官能脂肪族オキシカルボン酸および α -アミノ酸の種類により、本ブロック共重合体の微生物による分解速度が異なるため、目的に応じて使い分ける必要がある。さらに、ラクチドとデブシペプチドの組成仕率が一般式 (II) を満足することが重要であり、この範囲を越えると目的とする性能が発現しない。

【0023】 R_3 は炭素数2以上20以下の脂肪族アルキル基を表し、これを与えるアルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、ブロバノール、イソブロバノール、ブタノール、ベンタノール、ノナノール、デカノール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、乳酸メチル、乳酸ブチル等のモノアルコール、エチレングリコ

ール、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサメチレンジリコール、ノナンジオール、テトラメチレンジリコール等のジアルコール、グリセロール、ソルビトール、キシリトール、リビトール、エリスリトール等の多価アルコール等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらのアルコールは1種または複数併用しても良い。

【0024】Xは水素原子または炭素数2以上50以下の脂肪族または芳香族の1-アシル基を表すが、炭素数2以上50以下の1-アシル基を与える脂肪族カルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリン酸、ベラルゴン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、バルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、ベヘン酸、リノール酸、オレイン酸、コハク酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ダイマー酸、フマル酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、1-アシル基を与える芳香族カルボン酸の具体例としては、安息香酸、フェニル酢酸、フェニル酪酸、トルイル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、サリチル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、メトキシ安息香酸などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの酸無水物を加えても差し支えない。これらの脂肪族酸は1種または複数併用することも可能である。

【0025】特に、ステアリン酸、バルミチン酸、ミリスチン酸、リノール酸、オレイン酸は着香料、乳化剤、ビタミン強化剤、また、フマル酸、コハク酸、アジピン酸は調味料、酸味料もしくはそれらの原料として食品添加物にも挙げられており、安全性が確立されているので好ましい。特に好ましくは、製パン用助剤として用いられているステアリン酸カルシウムの原料であるステアリン酸が挙げられる。

【0026】本発明におけるポリ乳酸セグメントを与えるラクチドは、L-ラクチド、D-ラクチド、DL-ラクチド、メソーラクチドのいずれを用いても良く、単独でも複数の組み合わせを用いても差し支えない。

【0027】本発明のブロック共重合体の製造は公知の溶液重合あるいは溶融重合で行われるが、その際の触媒は、公知の触媒すべてが用いられるが、具体的には、錫、アンチモン、亜鉛、チタン、鉄、アルミニウム化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0028】本発明のブロック共重合体は、必要に応じて顔料、酸化防止剤、劣化防止剤、可塑剤、艶消剤、帶電防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を加えても差し支えない。

【0029】本発明のポリ乳酸系の樹脂は、溶融・溶液状態から繊維、フィルム、シートまた各種成形品に成形することが可能であり、従来のものに比べて良好な耐加水分解性を有するために広い範囲にわたり利用できる。

具体的には、繊維や不織布では釣り糸、漁網、植木の根巻き用不織布、育苗床用不織布、マルチング材、防草シートの農業・園芸用不織布等、フィルムやシートでは包装用フィルム、農業・園芸用マルチフィルム、ショッピングバッグ、ゴミ袋、テープ類、肥料袋、分離膜など、成形品では飲料や化粧品類のボトル、ディスポーサブルカップ、トレイ、ナイフ、フォーク、スプーン等の容食器類、農業・園芸用植木鉢、育苗床、掘り出し不要のパイプ、仮止め材等の建材が挙げられる。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明をさらに具体的に説明するため以下に合成例、実施例および比較例を述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(合成例1) 機械的攪拌器、温度計、2つの1L滴下漏斗を備えた5L3つ口丸底フラスコ中に、アミノ酸出発物質として、L-アラニン(300g)と水酸化ナトリウム水溶液(1500m1<2.2m01/1>)を加え、固体がすべて溶解した後、さらにジエチルエーテル(500m1)を添加した。外部冷却により約0°Cに保ちながらジエチルエーテル(500m1)に溶解したプロモアセチルプロミド溶液および希釈水酸化ナトリウム水溶液を同時に滴下し、約1時間攪拌後、反応混合物を放置により室温となし、未反応物をろ過した。その後酢酸エチルで抽出し、有機抽出液は無水硫酸マグネシウムにて乾燥し、回転エバポレーターで濃縮した。

【0031】1L滴下漏斗を備えた8L丸底フラスコにジメチルホルムアミド(DMF)(4L)とトリエチルアミン(TEA)(340m1)を加えて、約100°Cに保ちながら攪拌し、プロモアセチルアラニンをDMFに溶解させ、ゆっくり滴下して約12時間環化反応させた。この溶液をろ過し、回転エバポレーターで濃縮した後酢酸エチルで抽出し、有機抽出液は無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。シリカゲルカラムで精製後、酢酸エチルから再結晶することにより白色結晶環状(グリコール酸-L-アラニン)ダイマーを得た。

【0032】炎で乾燥した重合管に、環状(グリコール酸-L-アラニン)ダイマー(12.9g)とエチレングリコール(12mg)、触媒として2-エチルヘキサン酸錫(40mg)を入れ、数回重合管を脱気して乾燥室素を満たした後、最終的に真空下封管し、重合管を180°Cのオイルバス内につけて重合を行なった。得られた橙色の重合体充填物をクロロホルムに溶解し、ジエチルエーテルに投入して再沈殿精製し、得られた固体物はろ過した後、室温で風乾し、水酸基末端封鎖された白色粉末ポリ(グリコール酸-L-アラニン)を得た。

【0033】数平均分子量10000のポリ(グリコール酸-L-アラニン)(5g)にL-ラクチド(28g)、ステアリン酸(120mg)及び2-エチルヘキサン酸錫(79mg)のテトラヒドロフラン(THF)溶液を攪拌装置、窒素導入管を備えた重合管に入れ、2

時間真空乾燥、窒素置換を行なった後、窒素気流下190°Cで1時間開環重合を行なった。その後、ポリマーをクロロホルムに溶解し、ジエチルエーテル中に投入してポリマーを再沈殿精製した後、50°Cで24時間減圧乾燥してポリマーを得た。

【0034】(合成例2) L-アラニンの代わりにアミノ酸出発物質として、L-グリシンを用い、それ以外は合成例1に記載した方法で合成を行った。

【0035】(合成例3) L-アラニンの代わりにアミノ酸出発物質として、L-ロイシンを用い、それ以外は合成例1に記載した方法で合成を行った。

【0036】(合成例4) L-アラニンの代わりにアミノ酸出発物質として、L-バリンを用い、それ以外は合成例1に記載した方法で合成を行った。

【0037】(合成例5) 機械的攪拌器、温度計、2つの1L滴下漏斗を備えた5L3つ口丸底フラスコ中に、L-アラニン(300g)とジオキサン(2400m1)を加え、外部冷却により約10°Cに保ちながらジオキサン(500m1)に溶解した2-ブロモブロバノイルブロミド溶液およびTEA(705m1)を同時に滴下し、約1時間攪拌後、反応混合物を放置により室温となし、未反応物をろ過した。その後酢酸エチルで抽出し、有機抽出液は無水硫酸マグネシウムにて乾燥し、回転エバボレーターで濃縮した。

【0038】1L滴下漏斗を備えた8L丸底フラスコにDMF(4L)と炭酸水素ナトリウム(379g)を加えて、約60°Cに保ちながら攪拌し、2-ブロモブロバノイルアラニンをDMFに溶解させ、ゆっくり滴下して約24時間環化反応させた。この溶液をろ過し、回転エバボレーターで濃縮した後酢酸エチルで抽出し、有機抽出液は無水硫酸マグネシウムにて、乾燥した。シリカゲルカラムで精製後、酢酸エチルから再結晶することにより白色結晶環状(乳酸-L-アラニン)ダイマーを得た。

【0039】炎で乾燥した重合管に、環状(乳酸-L-アラニン)ダイマー(14g)とヘキサメチレングリコール(24mg)、触媒としてオクチル酸第一錫(43mg)を入れ、数回重合管を脱気しては乾燥窒素を満たした後、最終的に真空下封管し、重合管を180°Cのオイルバス内につけて重合を行なった。得られた橙色の重合体充填物をクロロホルムに溶解し、ジエチルエーテルに投入して再沈殿精製し、得られた固体物はろ過した後、室温で風乾し、水酸基末端封鎖された白色粉末ポリ(乳酸-アラニン)を得た。

【0040】数平均分子量8000のポリ(乳酸-アラ

ニン)(1g)にL-ラクチド(32g)、ステアリン酸(130mg)及びオクチル酸第一錫(96mg)のトルエン溶液を攪拌装置、窒素導入管を備えた重合管に入れ、2時間真空乾燥、窒素置換を行なった後、窒素気流下200°Cで1時間開環重合を行なった。その後、ポリマーをクロロホルムに溶解し、ジエチルエーテル中に投入してポリマーを再沈殿精製した後、50°Cで24時間減圧乾燥してポリマーを得た。

【0041】(合成例6) L-アラニンの代わりにアミノ酸出発物質として、L-グリシンを用い、それ以外は合成例5に記載した方法で合成を行った。

【0042】(合成例7) L-アラニンの代わりにアミノ酸出発物質として、L-ロイシンを用い、それ以外は合成例5に記載した方法で合成を行った。

【0043】(合成例8) L-アラニンの代わりにアミノ酸出発物質として、L-バリンを用い、それ以外は合成例5に記載した方法で合成を行った。

【0044】(比較例1) L-ラクチド(20g)及びオクチル酸第一錫(60mg)のトルエン溶液を攪拌装置、窒素導入管を備えた重合管に入れ、2時間真空乾燥、窒素置換を行なった後、窒素気流下200°Cで1時間開環重合を行なった。その後、ポリマーをクロロホルムに溶解し、ジエチルエーテル中に投入してポリマーを再沈殿精製した後、60°Cで24時間減圧乾燥してポリマーを得た。

【0045】(比較例2) L-ラクチド(20g)、ステアリン酸(80mg)及びオクチル酸第一錫(60mg)のトルエン溶液を攪拌装置、窒素導入管を備えた重合管に入れ、2時間真空乾燥、窒素置換を行なった後、窒素気流下200°Cで1時間開環重合を行なった。その後、ポリマーをクロロホルムに溶解し、ジエチルエーテル中に投入してポリマーを再沈殿精製した後、50°Cで24時間減圧乾燥してポリマーを得た。

【0046】(実施例1~10)合成例1~8および比較例1~2を使用して、融点および生分解性を評価し、表1に示した。なお、実施例において特性値は、次のようにして測定した。

(a) 融点(Tm)
示差走査熱量計(バーキンエルマー社製DSC-7型)を用いて、昇温速度20°C/minで測定した。

【0047】(b) 生分解性
フィルム状サンプルを土壤中に埋め込み、3ヶ月後のフィルムの外観変化を評価した。

【0048】
【表1】

表1 評価結果

実施例 No.	共重合体	形状	$m/(m+n)$	融点 (°C)	生分解性 ¹⁾
実施例 1	合成例 1	白色固体	0.89	169	○
実施例 2	合成例 2	白色固体	0.96	173	○
実施例 3	合成例 3	白色固体	0.98	175	○
実施例 4	合成例 4	白色固体	0.98	178	○
実施例 5	合成例 5	白色固体	0.99	173	○
実施例 6	合成例 6	白色固体	0.98	172	○
実施例 7	合成例 7	白色固体	0.96	168	○
実施例 8	合成例 8	橙色固体	0.95	170	○
実施例 9	比較例 1	白色固体	1	178	●
実施例 10	比較例 2	橙色固体	1	177	△

1) 生分解性: ○: 良好, △: やや良い, ●: 不良

【0049】

【発明の効果】本発明のアミド結合を有する生分解性ポリ乳酸ブロック共重合体では、融点が高く、改善された生分解性を有しており、さらに、アミノ酸の種類および

導入率を変化させることで、融点および分解速度が制御できる。よって、広範な用途が期待でき、産業界または環境問題の解決に寄与するところが大きい。